

氏 名	西 村 智 誠
生 年 月 日	
本 籍	石川県
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第283号
学位授与の日付	平成11年3月25日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第4条第1項）
学位授与の題目	カルボニル隣接基関与を経る環状エーテルの新しいカチオン異性化重合
論 文 審 査 委 員	（ 主 査 ） 元井 正敏 （ 副 査 ） 中島 正, 中本 義章, 国本 浩喜, 加納 重義

学 位 論 文 要 旨

The cationic ring-opening polymerization of 3-membered oxiranes and 4-membered oxetanes having a different cyclic imide group was examined. For example, the polymerization of 3-methyl-3-(phthalimidomethyl)oxetane with Lewis and proton acids gave two quite different polymers, depending on the reaction temperature. One was a polyether having phthalimide pendants; the other was a polyacetal containing tetrahydro-1,3-oxazine rings in the main chain. The mechanism for this polymerization was elucidated in detail, according to the NMR spectroscopic and X-ray crystallographic results. Thus, in the beginning of the polymerization, the oxetane is isomerized to a bicyclic acetal *via* neighboring carbonyl group participation. Such an isomerization similarly took place in the Lewis-acid catalyzed reactions of various cyclic ethers having other carbonyl-containing substituents, such as amides and esters. Subsequently, the intermediate undergoes single or double ringopening polymerization, resulting in the structurally isomeric polymers, polyacetal or polyether, respectively; the single ring-opening polymerization is the first example of equilibrium polymerization of bicyclic acetals. The new mode of polymerization behaviors ("*the monomer-isomerization, course selective cationic ring-opening polymerization*") should be distinguished from either the conventional ring-opening polymerization or the common isomerization polymerization, in that the isomerization process takes place prior to the polymerization process. A series of the polymerization of other imide-substituted cyclic ethers afforded essentially similar results to the above. In a few cases, however, no polymerization with Lewis acids took place but, instead, the cyclodimerization proceeded almost quantitatively. Consequently, 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives were formed from the oxirane and oxetane monomers, respectively. These monocyclic acetals were quite different from cyclodimer ethers expected from "*back-biting*" well known in the cationic ring-opening polymerization of cyclic ethers. With a proton source, on the other hand, the reaction resulted with quantitative dehydration to a peculiar oligomer having the C-C backbone, *i.e.*, a polyindene derivative.

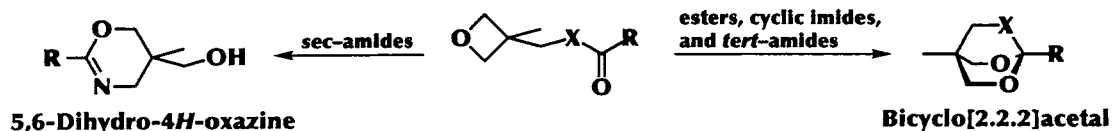
The mechanisms for these anomalous reactions were discussed with comparing them to the above-mentioned polymerization mechanism. Initially the cyclic ethers also isomerize to the bicyclic acetals, from which cationic unimer species are generated by acid catalysts. When the cationic sites are accompanied by steric hindrance, the species suffer from an intermolecular nucleophilic attack (polymerization). Consequently, the multi-isomerization of the unimer *via* consecutive cation transfer, the addition of the resulting aldehyde with another bicyclic acetal, and the ring closure of the open dimer cation proceed in turn. For the oligomerization process, additional steps besides the above are required. The dehydration of the intermediate aldehyde takes place utilizing proton as a condensing agent in a manner similar to that of a *Bischler–Napieralski* reaction, and then the resulting olefin becomes the real monomer. The novel oligomerization should be also distinguished from the conventional polycondensation or condensative chain polymerization, in that elimination of water takes place prior to the propagation process.

環状エーテルは6員環のオキサソランを除いてカチオンの開環重合してポリエーテルになる。これらのカチオン開環重合に関する研究は歴史的に古く、高分子化学的にも既に十分確立された分野となっている。中でも3員環のオキシランや4員環のオキシセタンは置換基を導入しても開環重合性が低下しないため、種々のペンダント官能基をもつポリエーテルを合成する上でとりわけ重要なモノマーである。しかし、含カルボニル官能基をもったオキシセタンはルイス酸の存在下で分子内カルボニル基による隣接基関与を伴うため、開環重合する前に異性化することを見い出した。中間体として生成した双環アセタールが真のモノマーとなって、重合温度によって単開環重合か二重開環重合して二つの構造異性体ポリマーになることが分かった。このような重合様式を、従来の開環重合や成長末端が異性化する異性化重合と区別するため、本論文では"モノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合"と名付けた。この新しい重合は一つのモノマーから構造が異なる異性体ポリマーが作り分けられる重合法としてばかりでなく、重合経路の特異性に対しても興味を持たれる。本論文では異なる含カルボニル官能基をもった環状エーテルの酸触媒異性化反応と、特に環状イミド基をもった環状エーテル類のカチオン重合について調べた。これらの結果に基づいてモノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合の反応経路を明らかにすると共に、重合経路に及ぼすモノマーの構造的な要因について詳細に考察したものである。

第一章では、本研究の背景、目的ならびに研究概要について記述した。

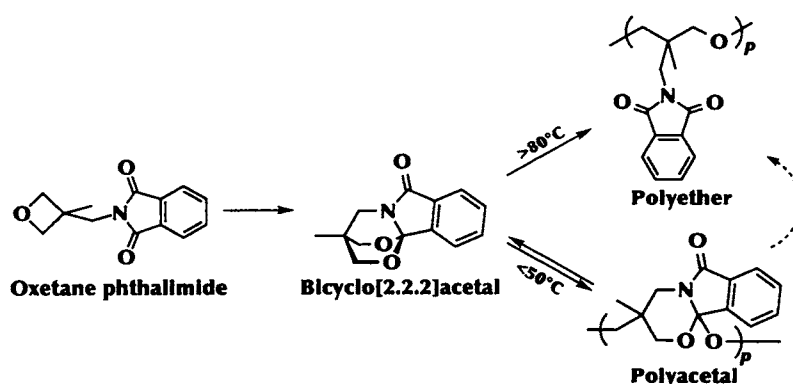
第二章では、環状イミド、エステル、アミドのような含カルボニル官能基をもつオキシセタンのルイス酸触媒による異性化反応について詳細に検討した。これらの反応はモノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合に含まれる素反応のひとつとして重要である。異性化反応は含カルボニル官能基に依存して化学選択的に進行し、第二級アミド基をもつオキシセタンからはオキサジン誘導体が得られるが、その他のオキシセタンからは[2.2.2]双環構造をもつ環状アセタールが得られた。オキシセタニル基は酸触媒の存在下で通常開環重合性基と考えられているが、隣接基関与の下ではジオール等価体として振る舞うことを見い出した。

触媒に用いたルイス酸はオキシセタンの酸素原子に配位して活性化(オキシソニウム機構)していることが¹HNMR スペクトルから分かった。従って、これらの異性化反応はオキシソニウムの α -炭素原子をカルボニル酸素原子が分子内求核攻撃する隣接基関与によってオキサジニウム中間体を経て進むと考えられる。この反応機構に従うと第二級アミドの反応はオキサジニウム中間体の段階でルイス酸と窒素原子上のプロトンが交換するために双環構造に閉環しないことが説明できる。この異性化反応は続く第三章以降でも種々の含カルボニル置換基をもつ環状エーテルに適用した結果、オキシセタン誘導体ばかりでなく、オキシラン誘

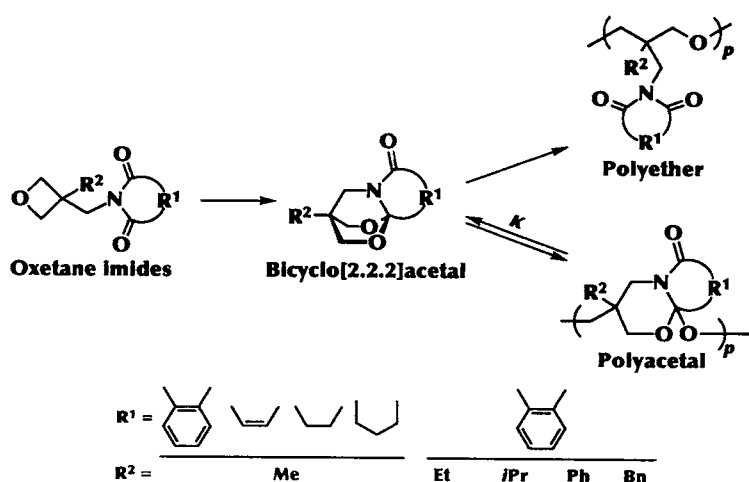


導体でも同様に起こることを示した。これらの異性化反応は単にカルボニル基の保護反応としてだけでなく、環状エーテル、連結部の長さ、含カルボニル官能基の種類を変えることにより、種々の含ヘテロ環状化合物の合成法にも利用できることを明らかにした。

第三章では、3-メチル-3-フタルイミドメチルオキシセタンのモノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合について調べた。重合ではアセタール主鎖とエーテル主鎖からなる2種類のポリマーが温度だけによって作り分けられた上、降温二段階的に重合すると1種類のモノマーからポリエーテル-ポリアセタールブロック連鎖をもつコポリマーが合成できた。オキシセタンフタルイミドは最初に双環アセタールに異性化した後、その中間体が真のモノマーとなって二通りの様式で開環重合して2つの構造異性体ポリマーになることが分かった。50°C以下では双環アセタールは単開環重合してポリアセタールになり、80°C以上では二重開環重合してポリエーテルになる。単開環重合は双環アセタールで初めての平衡重合であることを示すと共に、ポリマーの構造を決定する重合温度の効果を平衡重合の天井温度に関連づけて説明した。ポリアセタールは速度論支配生成物であるため高温でルイス酸と処理すると、双環アセタールへの解重合と再重合過程を経て熱力学的に安定なポリエーテルに変換できることを示した。更に、双環アセタールのX線構造解析の結果に基づいて、アセタール酸素原子上に平行するローンペア間の双極子-双極子反撥(rabbit-ear効果)に依る環歪みの解放が単開環重合の駆動力になっていることを明らかにした。

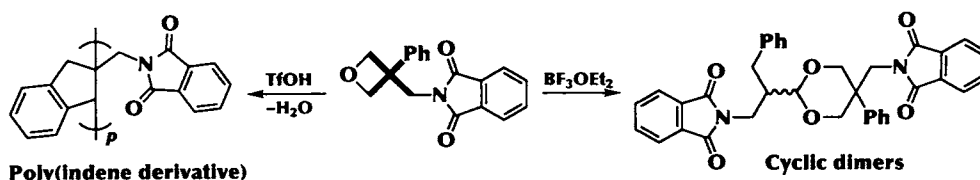


第四章では、環構成要素として R^1 基を含む環状イミド基とアルキル基またはフェニル基のような R^2 置換基を 3 位にもつオキシセタンのカチオン重合について調べ、 R^1 や R^2 基の違いが重合に及ぼす影響を第三章で示した 3-メチル-3-フタルイミドメチルオキシセタンの重合結果と比較した。これらのモノマーの構造は一つはイミド基の環サイズと R^1 基中に環内不飽和結合があるかないという観点で、もう一つは R^2 置換基の立体効果という観点に基づいて変化させた。基本的にはこれらのオキシセタンはルイス酸存在下でモノマー異性化重合したが、重合に及ぼす置換基効果は R^2 基よりも R^1 基の違いによる影響の方が大きくなった。異性化してできた双環アセタールのラクタム環内の R^1 基が芳香環の一部であるか或いは炭素-炭素二重結合を含んでいる場合しかポリエーテルへの二重開環重合は起こらなかった。この結果は二重開環重合の成長末端がオキサジニウムカチオンで、このような不安定なカチオンが生成するためにはラクタム環内の不飽和結合による共役安定化寄与が不可欠であることを示している。一方、ポリエーテルにならない双環アセタールからでもポリアセタールが得られたので、単開環重合はオキシニウム末端で成長すると考えられる。更に、単開環重合する双環アセタールとしないものの構造の違いを X 線回折で調べた結果、単開環重合するためには *rabbit-ear* 効果が最も大きくなるような対称性の高い [2.2.2] 双環構造をとる必要があることが分かった。これらの知見に基づいてモノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合の反応機構の詳細と成長末端構造について議論した。

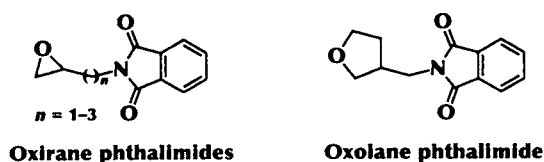


前章で調べたオキシセタンイミドのうち、 R^2 基がフェニル基のオキシセタンフタルイミドの重合では例外的な結果が得られた。三フッ化ホウ素エーテル錯体のようなルイス酸を用いた 130°C の重合では環化二量体に相当する分子量の生成物が主に生成したが、プロトン酸のトリフルオロメタンスルホン酸を用いるとポリインデン誘導体になった。ポリマーの MALDI-TOF 質量分析の結果、その繰り返し単位は用いたモノマーから 1 分子の水が脱離していることが分かった。第四章では 3-フェニル-3-フタルイミドメチルオキシセタンの異状環化二量化と定量的な脱水を伴うカチオン重合について調べた。得られた環化二量体はオキシセタンのカチオンオリゴメリゼーションで以前から知られている "*back-biting*" 機構による 8 員環環状エーテルではなく 1,3-ジオキサン誘導体の *cis/trans* 異性体混合物であることが X 線

構造解析から分かった。幾つかの反応中間体を単離同定した結果、この二量体はオキシタンが異性化してできた双環アセタールの連続カチオン転移によってできたアルデヒドがもとの双環アセタールに環化付加したものであることを明らかにした。一方、プロトン酸触媒を用いたときには、環化反応の途中でアルデヒド中間体が *Bischler-Napieralski* タイプの分子内縮合的脱水を起こして 2-(フタリイミドメチル)インデンが生成することを突き止めた。ポリインデン誘導体は最終的にそのオレフィンモノマーがカチオン重合したものである。このように今回の重合様式は重合過程よりも前に水が脱離するという点で、従来知られている重縮合や縮合的連鎖重合とは全く異なる。風変わりな重合様式をとる原因をオキシタンや双環アセタール中にあるネオフィル型の構造による立体障害の観点から考察した。



第五章では、3員環のオキシランや5員環のオキサランにメチレン、エチレン、及びトリメチレンスペーサーを隔ててフタリイミド基を置換した環状エーテルのカチオン重合について調べ、重合に及ぼすエーテルの環員数やスペーサー長の効果について検討した。置換オキシランは全く反応しなかったが、置換オキシランはスペーサー長に依存して大きく分けて4通りのタイプの反応が起こった。前章までに示した分類に従うと、通常の開環重合、モノマー異性化・開環重合、成長末端異性化重合、カチオン転移を伴う環化二量化になるが、2つ以上のタイプが同時に起こる場合も見られた。オキシタンの場合とは異なってオキシランではエーテルの α -位が化学的不等価な α -炭素と β -炭素であるため、イミドカルボニル基の分子内求核攻撃のコースには2通りの可能性が考えられた。しかし、異性化してできる双環アセタールの構造から Baldwin 則に従った α -攻撃による Endo 環化だけが起こることが分かった。メチレンのような短いスペーサーのオキシランは隣接基関与を受けなくても双環アセタール中間体を形成しないで成長末端異性化機構で重合した。一方、トリメチレンのような長いスペーサーの時には双環アセタールもできるが、オキシラン環の通常の開環重合が競争した。これらの結果に基づいて、カルボニル隣接基関与を環状エーテルと生成する双環アセタールの環歪みの差によるエンタルピー項と環状遷移状態のエントロピー項の二つの因子に関連づけて議論した。どのオキシランから生成した双環アセタールも *rabbit-ear* 効果を増加させるようなアセタール酸素原子間の対称性がないため、少なくとも単独では単開環重合しなかった。高温にしてもアセタール α -炭素の立体障害のため重合しないが、ヒドリド移動によって環化二量化した。



最後に第六章では、第一章から五章の結果をまとめて、含カルボニル官能基をもつ環状エーテルのカチオン重合には従来知られていなかった(1)カルボニル隣接基関与、(2)モノマー異性化・経路選択的開環重合、(3)カチオン転移を伴う異状環化二量化、(4)モノマー多重異性化に続く定量的な脱水を伴う重合の4つの経路があることを示した。更に、これらの反応機構を比較検討した結果、4つの経路が互いに密接に関連していることと反応経路がモノマーの構造によって必然的に決定されることを考察した。

以上に示したように、分子内にカルボニル基をもつ環状エーテルは従来のカチオン開環重合とは異なった極めてユニークな重合経路をとることを明らかにした。これらの結果はカルボニル基のような非重合性の側鎖置換基をポリマー主鎖中に組み込む重合として合成的価値が高いばかりでなく、ポリエーテルを作るための環状エーテルモノマーの分子設計にも重要な指針になると考えられる。

学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文について、論文及び参考資料の内容を各審査委員が個別に先ず検討し、平成11年2月3日開催の口頭発表会での内容及び質疑応答の結果を踏まえて、同日引き続き開催された審査委員会で審議し、以下のとおり判定した。

本論文の成果は次のように要約される。

- (1) オキセタン環C-3位にメチレン基のみを隔てて結合する環状イミドのカルボニル酸素素子は、ルイス酸存在下でC-2位の環員炭素原子を隣接基関与的に求核攻撃して双環アセタールに変わる事、及びこれが速度論的あるいは熱力学的支配に依存してポリアセタールとポリエーテル生成の2経路を選択できることを初めて見いだした。これを「モノマー異性化・経路選択的カチオン開環重合」と名付け、その反応機構を詳細に検討している。
- (2) この反応機構の重要中間体である双環アセタール生成と反応性に関わる構造要素を明確にするため、オキセタンのみならず、オキシラン誘導体も多く設計合成して反応挙動を精査し、双環アセタールの環歪み、不飽和結合基による共鳴安定化が重視できると判断した。
- (3) 双環アセタール中間体が特殊な反応環境におかれると、連続カチオン転移を経る環化二量化や、水分子の脱離をへ経るオレフィンのカチオン付加重合など多彩な反応挙動をすることも見いだしている。

以上、本論文は、これまでの概念とは異なる新たな重合機構を提唱し、また、高分子材料開発の一端を示したものであり、博士学位論文として価値あるものと同審査委員会において認めた。